

XP-002435575

(C) WPI / Thomson

AN - 1985-300339 [48]

AP - JP19840063278 19840402

PR - JP19840063278 19840402

TI - Copper phthalocyanine cpd. - prep'd. by reacting copper phthalocyanine with chlorosulphonic acid, ammonium hydroxide and triazine deriv.

IW - COPPER PHTHALOCYANINE COMPOUND PREPARATION REACT CHLOROSULPHONIC ACID AMMONIUM HYDROXIDE TRIAZINE DERIVATIVE

IN - MATSUURA T; WAKAI S; YAMANAKA N

PA - (NIPK ) NIPPON KAYAKU KK

PN - JP60208365 A 19851019 DW198548  
JP2054865B B 19901122 DW199051

PD - 1985-10-19

IC - C09B47/26; C09D11/00

DC - E23 G02

AB - Phthalocyanine cpds. of formula (I) are new. R1 is -HNC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH- or (II), R2 and R3 are each anilino opt. substd. by -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -COOH or methyl, N-methylanilino, NH<sub>2</sub>, mono- or di-(4C alkanol)-amino, morpholino, methoxy, ethoxy or phenoxy opt. substd. by -SO<sub>3</sub>H or -CH<sub>3</sub> and x and y are zero or integer of 1-3, provided that (x+y) = 2 or 3). Cpd. (I) is prep'd. pref. by reacting copper phthalocyanine with 6-10 mol of chlorosulphonic acid (6-10 mol per mol of phthalocyanine cpd.) at 120-150 deg.C to provide (CuPc)-(SO<sub>2</sub>Cl)<sub>m</sub> (II) (m is 3 or 4), reacting chlorosulphonated cpd. with aq. NH<sub>4</sub>OH (not being used when y = 0) and triazine deriv. of formula (III) at 30-50 deg.C for 2-3 hrs. to provide phthalocyanine cpd. where R3 = Cl and then the cpd. with R3-H at 70-90 deg.C for 3-25 hrs., salting the reaction mixt. or adding acid to isolate crystals and neutralising the crystals by alkaline agent.

- ADVANTAGE :

Cpd. (I) has high solubility in aq. medium to provide distinct image having high fastness to light and water.

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-208365

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>C 09 B 47/26  
C 09 D 11/00

識別記号

府内整理番号  
8018-4H  
7342-4J

⑬ 公開 昭和60年(1985)10月19日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 銅フタロシアニン化合物及びこれを含有する水性記録液

⑮ 特願 昭59-63278

⑯ 出願 昭59(1984)4月2日

⑰ 発明者 松浦 敏彦 桶川市下日出谷827-6

⑰ 発明者 山中 信行 東京都品川区大井2-3-13

⑰ 発明者 若井 悟 与野市上落合1090

⑯ 出願人 日本化薬株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号

⑰ 代理人 弁理士 竹田 和彦

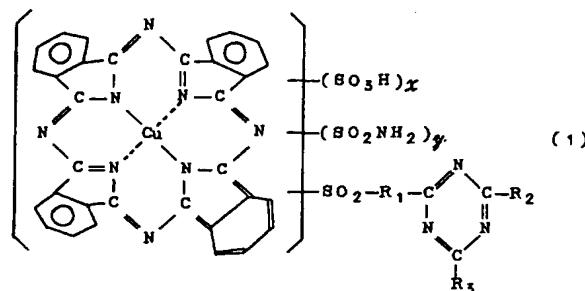
## 明細書

## 1. 発明の名称

銅フタロシアニン化合物及びこれを含有する  
水性記録液

## 2. 特許請求の範囲

## (1) 遊離酸として式(1)

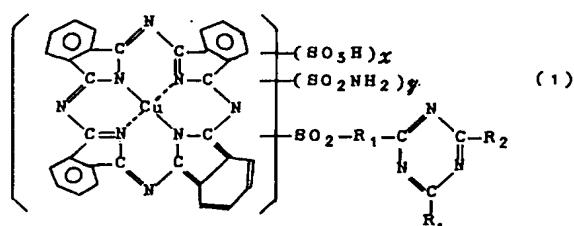


(式(1)において  $R_1$  は  $-NHC_2H_4NH-$  基又は

$-HN-$   
  
基を、 $R_2$ 、 $R_3$  は各々独立にスルホン酸基、スルホンアミド基、カルボキシル基又はメチル基で置換されていてもよいアニリノ基； $N$ -メチルアニリノ基；アミノ基；炭素数4以内のモノ

ノ又はジアルカノールアミノ基； $N$ -エチル- $N$ -ヒドロキシエチルアミノ基；モルホリノ基；メトキシ基；エトキシ基；スルホン酸基又はメチル基で置換されていてもよいフェノキシ基を表わす。又々、 $x$  は0又は1～3の整数を表わす。但し  $x+y$  は2又は3である。) で表わされる銅フタロシアニン化合物。

## (2) 遊離酸として式(1)



(式(1)において  $R_1$  は  $-NHC_2H_4NH-$  基又は

$-HN-$   
  
基を、 $R_2$ 、 $R_3$  は各々独立にスルホン酸基、スルホンアミド基、カルボキシル基又はメチル基で置換されていてもよいアニリノ基； $N$ -

メチルアニリノ基；アミノ基；炭素数4以内のモノ又はジアルカノールアミノ基；N-エチル-N-ヒドロキシエチルアミノ基；モルホリノ基；メトキシ基；エトキシ基；スルホン酸基又はメチル基で置換されていてもよいフェノキシ基を表わす。又 $\alpha$ 、 $\beta$ は0又は1~3の整数を表わす。但し $\alpha+\beta$ は2又は3である。)

で表わされる銅フタロシアニン化合物を含有することを特徴とする水性記録液。

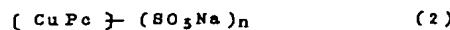
#### 5. 発明の詳細な説明

本発明は銅フタロシアニン化合物及びこれを含有する水性記録液(インク)に関する。

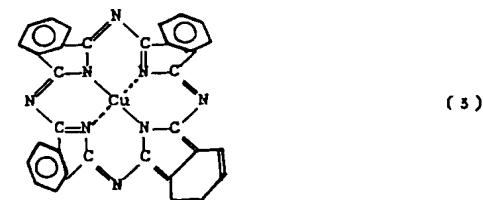
筆記、スタンプ、ジエットインク等に使用される水性記録液用の色素としては通常直接染料、酸性染料、塩基性染料等が用いられる。

このうち酸性染料、塩基性染料は色相が鮮明であるが耐光・耐水性の点で満足なものが少ない。また直接染料は耐光・耐水性については概して良好であるが記録液調整用溶剤との相溶性に問題のある染料が多い。直接染料のうち青色染料につい

ては銅フタロシアニンのスルホン化によって得られる下記式(2)の構造を有する染料が水性記録液にインクジエット用として用いられている。



(式(2)においてCuPcは次の式で表わされる銅フタロシアニン核を(以下同じ)、 $n$ は1, 2, 3, 又は4をそれぞれ表わす)

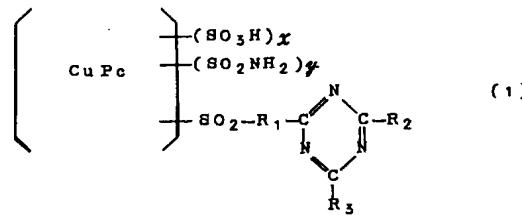


ところが式(2)で表わされる染料のうち $n$ が2以下のものは水性記録液調製用溶剤に対する溶解度が充分でなく、 $n$ が3以上のものは溶解度はよくなるが耐水性に劣るという欠点がある。即ち、銅フタロシアニン系色素(染料)では記録液調製用溶剤に対する溶解度と耐水性の両方を満足させるようなものがえられていない。

そこで本発明者らはこのような欠点を改善すべ

- 4 -

く水性記録液用フタロシアニン系化合物の研究を行つたところ遊離酸として下記式(1)で表わされる銅フタロシアニン系化合物が耐光性及び鮮明さはもとより耐水性・溶解度の点において充分要求を満たすものであることを見い出し本発明を完成させた。



(式(1)中 $R_1$ は $-\text{HNC}_2\text{H}_4\text{NH}-$ 基又は $-\text{HN}-\text{NH}-\text{SO}_3\text{H}$ 基を、 $R_2$ 、 $R_3$ は各々独立にスルホン

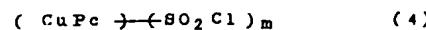
酸基、スルホンアミド基、カルボキシル基又はメチル基で置換されていてもよいアニリノ基；N-メチルアニリノ基；アミノ基；炭素数4以内のモノ又はジアルカノールアミン基；N-エチル-N

- 5 -

ヒドロキシエチルアミノ基；モルホリノ基；メトキシ基；エトキシ基；スルホン酸基又はメチル基で置換されていてもよいフェノキシ基を表わす。そして $\alpha$ 、 $\beta$ は0又は1~3の整数を表わす。但し $\alpha+\beta$ は2又は3である。

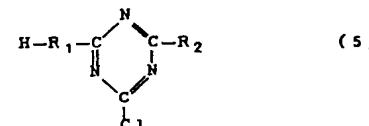
式(1)で表わされる化合物は一般的には次のようにして製造される。

銅フタロシアニン(CuPc)に例えば1.20~1.50gで6~10倍モルのクロルスルホン酸を反応させ式(4)



(式(4)において $m$ は3又は4を表わす)

で表わされる化合物を得次いで式(4)の化合物にアンモニア水(式(1)において $\alpha=0$ のときは使用しない)及び式(5)

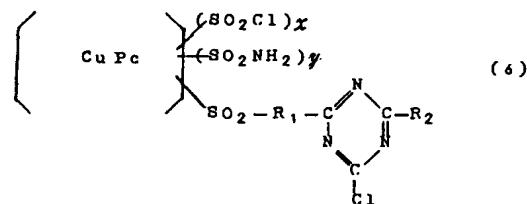


(式(5)において $R_1$ 、 $R_2$ は前記と同じ意味を

- 6 -

表わす)

で表わされる化合物を例えば温度30~50°C、時間2~3時間の反応条件で反応させて式(6)



(式(6)においてR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、x及びyは前記と同じ意味を表わす)

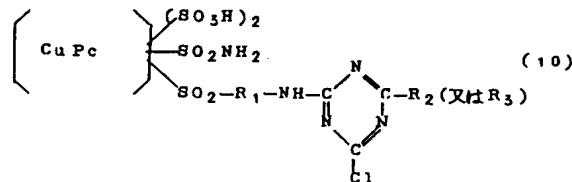
で表わされる化合物を得、このものに式(7)



(式(7)においてR<sub>3</sub>は前記と同じ意味を表わす)で表わされる化合物を例えば温度70~90°C、時間3~25時間の反応条件で反応させ次に必要に応じて酸析又は塩析によつて結晶をとり出したのちカセイソーダ、カセイカリ、炭酸ナトリウム、炭酸カリのようないかでアルカリ剤で中和処理して式(1)の化合物をえる。

又式(4)の化合物に前記と同様にアンモニア水

- 7 -



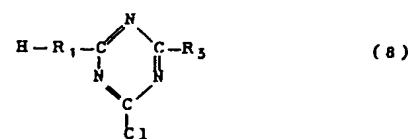
(式(10)においてR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>(又はR<sub>3</sub>)は前記と同じ意味を表わす)

に式(7)(又は式(9))の化合物を例えば温度70~90°C、時間3~25時間の反応条件で反応させててもよい。

本発明の化合物は遊離の形あるいは所望によりLi、Na、K等の金属塩、アンモニウム塩あるいはアルカノールアミン塩として用いられるがいずれの場合も水性記録液溶剤に対する溶解度がたかく耐水性のすぐれた水性記録液を与える。

式(1)で表わされる化合物のうち特にすぐれた効果をもたらすものは遊離酸として次の式で表わされる化合物である。

(式(1)においてy=0のときは使用しない)と式(8)



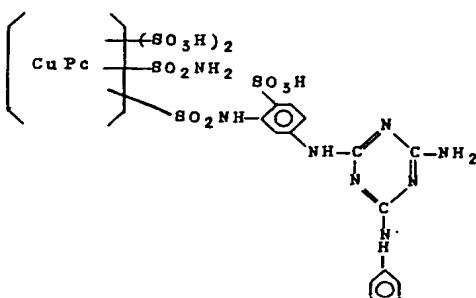
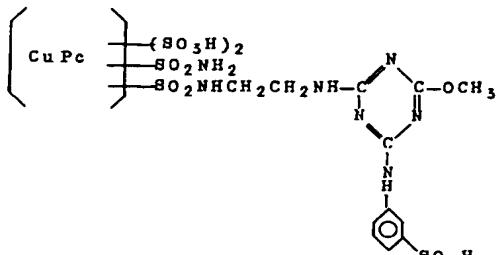
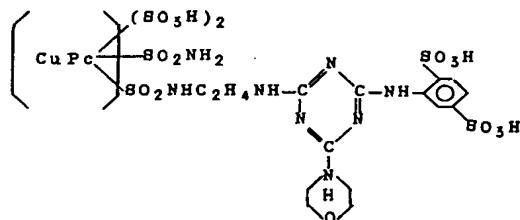
(式(8)においてR<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>は前記と同じ意味を表わす)

で表わされる化合物を反応させ次いでこのものに式(9)



(式(9)においてR<sub>2</sub>は前記と同じ意味を表わす)を前記同様に反応させ次に必要に応じて酸析又は塩析によつて結晶をとり出したのちカセイソーダ、カセイカリ、炭酸ナトリウム、炭酸カリのようないかでアルカリ剤で中和処理して式(1)の化合物をえる。又次のような方法によつてもえることができる。反応性染料として容易に入手しうる式(10)で表わされる化合物

- 8 -

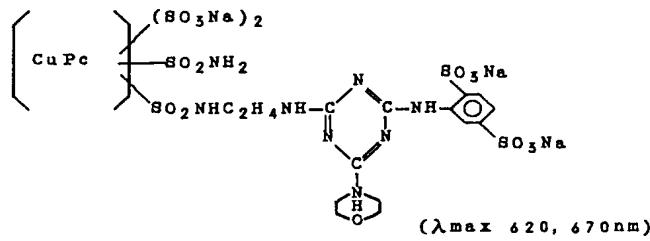


- 10 -

本発明の新規化合物、水及び溶剤を用いて水性記録液が調製される。水性記録液の調製に用いる溶剤としては水と相溶性があり、染料を良く溶解する性質をもつものがよく、更に適度の吸湿性をもち、水分の蒸発を適度に制御出来るものが好ましくその具体例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のグリコール系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブのようなセロソルブ系溶剤、メチルカルビトール、エチルカルビトールのようなカルビトール系溶剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン系溶剤、グリセリン等が挙げられる。本発明の水性記録液は本発明の化合物0.5～3.0重量%、溶剤2～5.0重量%、水4.0～9.0重量%を含有するように混合することによって調製される。この際更に溶解安定性をよくする目的でアニオン系又はノニオン系界面活性剤を用いても良い。これらは水性記録液に対し0.1～2重量%必要に応じて用いられる。

- 11 -

を反応させて次いでアルカリ剤で中和してえられる)5.0部を2.0部の水に溶解しpH=5.5～7.5、温度7.0～8.0℃にてモルホリン3.5部と3時間反応させた。この反応液に塩酸1.7部を加え固体分を沪別分離し苛性ソーダで中和処理後乾燥し次式で表わされる乾燥固体分5.0部を得た。



## 実施例2

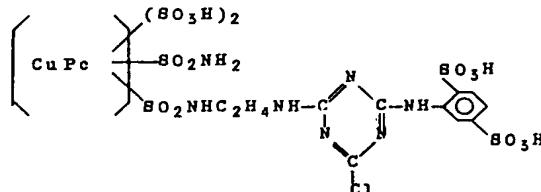
実施例1で得られた化合物 1.0部  
ジエチレングリコール 2.0部  
プロピレングリコール 1.0部  
ノイゲンP(第一工業製薬ノニオン界面活性剤) 0.2部  
水 5.9.3部  
を混合し、次いで攪拌溶解した後、工業用沪紙で不溶解分を除去し青色水性記録液を得た。この際

以下実施例により本発明を具体的に説明するが本発明はその要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

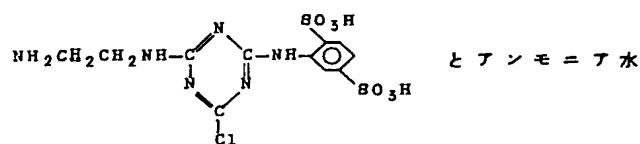
実施例中部は重量部を表わし入 $\lambda_{\text{max}}$ は水中で測定した。

## 実施例1

C.I. Reactive Blue 15(次式で示され)



クロルスルホン酸中に銅フタロシアニンを加え130～140℃で4時間反応させ氷水中に抜き出し銅フタロシアニンテトラスルホクロリドを沪別する。これに下記モノクロルトリアジンベース

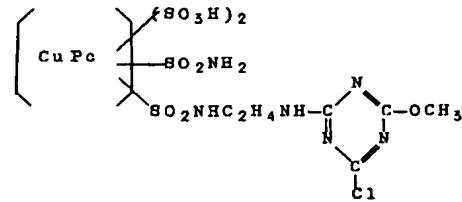


- 12 -

実施例1でえられた化合物はすぐれた溶解性を示した。インクジェット方式カラーブリンター(シャープ社製I0-700)にてこの記録液による印刷物を作成しカーボンフェードメータで5時間、20時間露光させたところJISブルースケールで耐光4級だつた。またこの印刷物は耐水性が良好であつた。

## 実施例3

C.I. Reactive Blue 71(次式で示され)

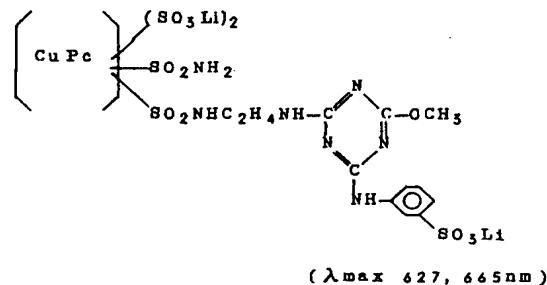


クロルスルホン酸中に銅フタロシアニンを加え130～140℃で4時間反応させ氷水中に抜き出し銅フタロシアニンテトラスルホクロリドを沪別する。これにアンモニア水と $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}=\text{N}-\text{C}-\text{OCH}_3$ を反応させ次いでアルカリ剤で中和し $\text{C}_6\text{H}_4$ でえられる。)

- 14 -

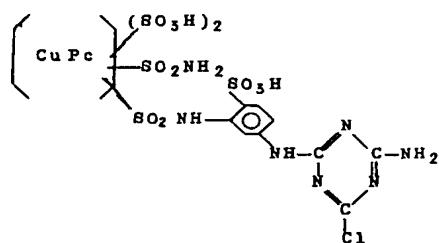
- 13 -

50部を300部の水に溶解しpH=6.0~8.0、温度80~90℃にてメタニル酸7部と4時間反応させた。この反応液に塩酸15部を加え固体分を沪別分離し次いで水酸化リチウムで中和処理後乾燥し次式で示される化合物48部を得た。



## 実施例4

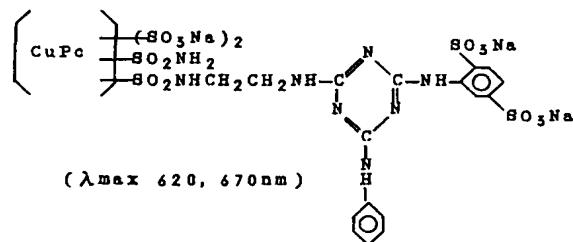
C.I. Reactive Blue 7 (次式で示され



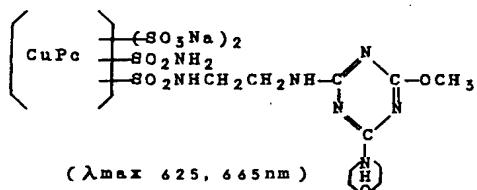
- 15 -

の化合物を合成した。

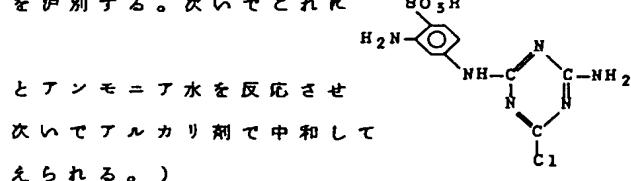
## 実施例5



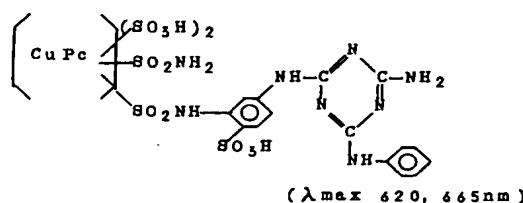
## 実施例6



クロルスルホン酸中に銅フタロシアニンを加え130~140℃で4時間反応させて氷水中に抜き出し銅フタロシアニンテトラスルホクロライドを沪別する。次いでこれに



50部を300部の水に溶解しpH=5.0~8.0、温度80~90℃にてアニリン4部と3時間反応させた。この反応液に塩酸17部を加え固体分を沪別し苛性ソーダで中和後乾燥し次式で示される固体分52部を得た。

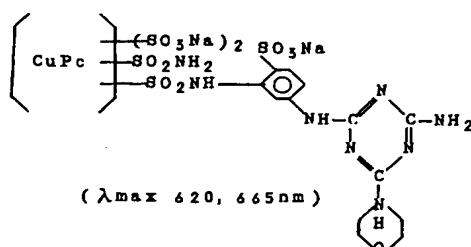


## 実施例5~21

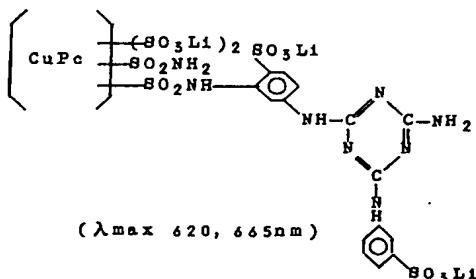
実施例1、3、4に準じた方法により下記構造

- 16 -

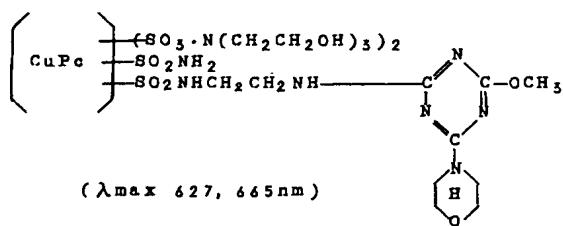
## 実施例7



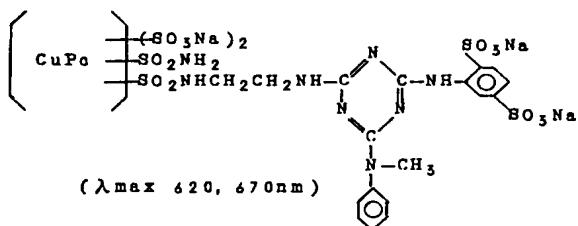
## 実施例8



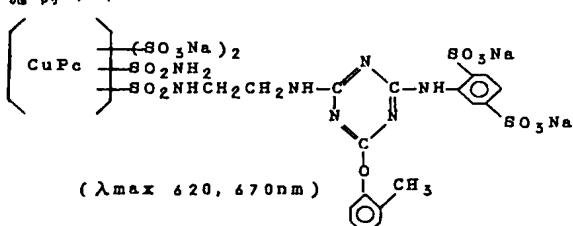
## 実施例 9



## 実施例 10

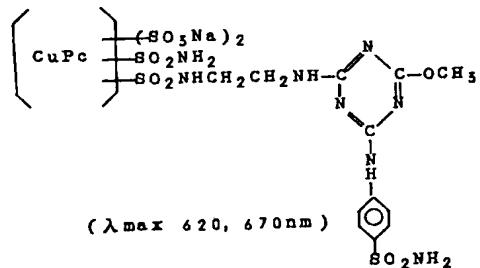


## 実施例 11

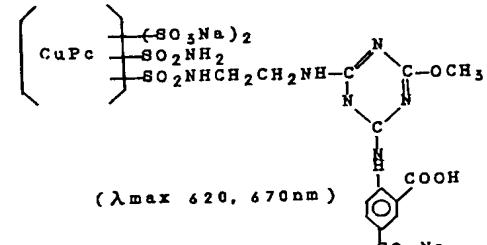


- 19 -

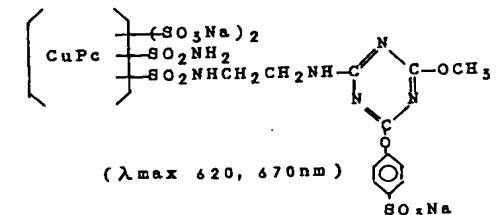
## 実施例 15



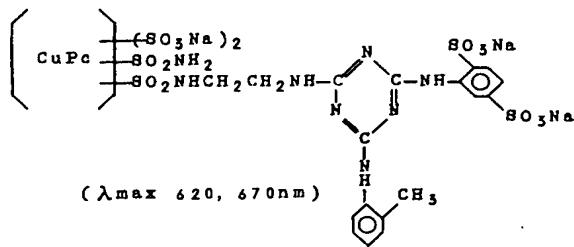
## 実施例 16



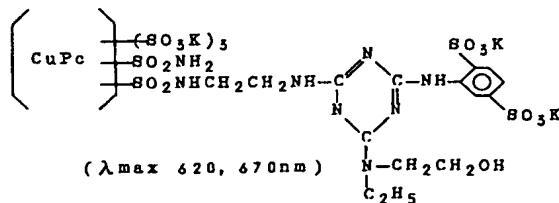
## 実施例 17



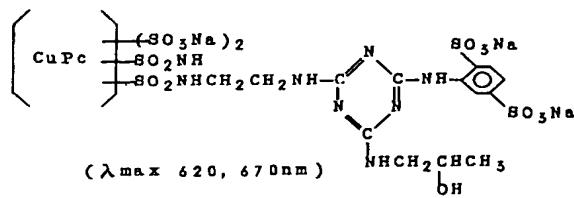
## 実施例 1-2



## 実施例 1-3

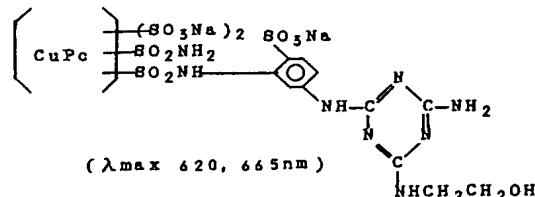


## 実施例 1-4

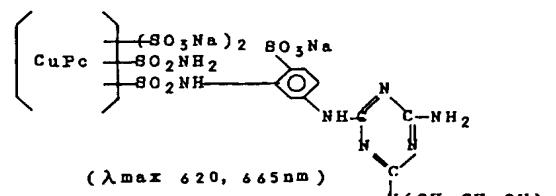


- 20 -

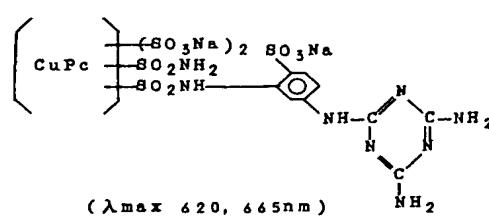
## 実施例 1-8



## 実施例 1-9

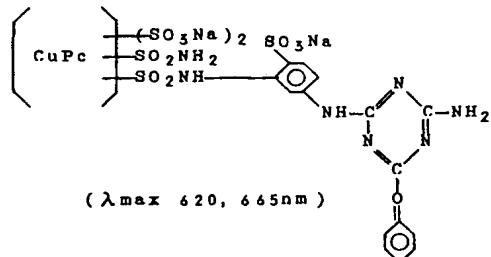


## 実施例 2-0

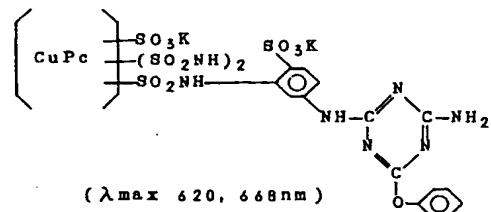


- 22 -

## 実施例 2 1



## 実施例 2 2

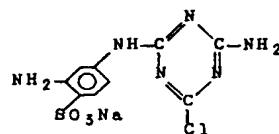


## 実施例 2 3

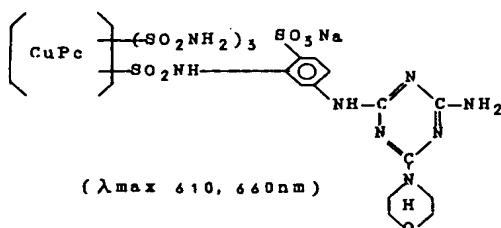
クロルスルホン酸 200 部に銅フタロシアニン 2.5 部を加え 130 ~ 140 ℃ で 4 時間反応後 30 ~ 40 ℃ に冷却し氷水中に抜き出し銅フタロシアニンテトラスルホクロリドを沪別する。この銅フタロシアニンテトラスルホクロリドを氷水中

- 23 -

ニンからえた銅フタロシアニンテトラスルホクロリドを氷水中に入れ 5 ℃ 以下で下記モノクロルトリアジンベース

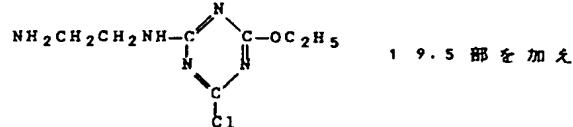


11.7 部を加え 30 分スラリー化、その後アンモニア水にて pH = 6 ~ 7 に中和、2 時間後 50 ~ 60 ℃ に昇温し pH = 9 ~ 10 で 4 時間反応させた。更にモルホリン 3.5 部を加え 80 ~ 90 ℃, pH = 7.0 ~ 9.0 で 2.3 時間反応させた。この反応液に塩酸 3.0 部を加え固体分を分離沪別し苛性ソーダで中和後乾燥し下記構造の乾燥固体分 4.2 部を得た。



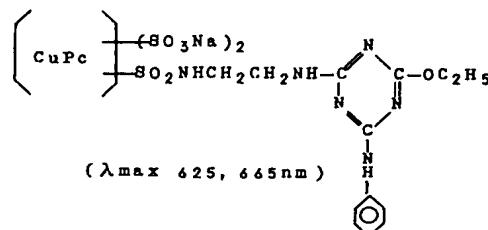
- 25 -

に入れ 5 ℃ 以下で下記モノクロルトリアジンベース



30 分スラリー化する。その後苛性ソーダにて pH = 9 ~ 10 に調整、1 時間後 30 ~ 40 ℃ に昇温し pH = 10 ~ 11 で 3 時間反応させた。

更にアニリン 4 部を加え 80 ~ 90 ℃, pH = 5.0 ~ 8.0 にて 3 時間反応させた。この反応液に塩酸 2.5 部を加え固体分を分離沪別し苛性ソーダで中和後乾燥し下記構造の乾燥固体分 4.5 部を得た。



## 実施例 2 4

実施例 2 2 と同様にして 2.2 部の銅フタロシア

- 24 -

## (筆記用としての応用例)

実施例 2 による水性記録液をインク未充填サイエンペンに充填し普通紙上に筆記した。この記録液による筆跡は鮮明な青色を呈しており前記カーボンフェードメータによる耐光テストで 4 級であつた。又その筆跡の耐水性が良好であつた。

特許出願人 日本化薬株式会社